Zur Kenntnis der o- und m-Halogenaniline.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LAND.BAT. BIBL.

vorgelegt von

Peter Neber
aus Altenbamberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Nov. 1910.

Erlangen 1910.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

106

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.

Dekan: Herr Professor Dr. Nöther.

Meinen lieben Eltern.

Zur Kenntnis der o- u. m-Halogenaniline.

Schon seit längerer Zeit ist bekannt, dass bei cyklischen Verbindungen eine Behinderung von Substituenten, die man einzuführen versuchte, durch schon vorhandene Substituenten stattfand, ein Vorgang, den man allgemein als „sterische Hinderung" bezeichnete. Vor allem waren hier die Untersuchungen von V. Meyer bahnbrechend.

Viktor Meyer bewies[1]), dass sobald in einer substituierten Benzoesäure die beiden der Carboxylgruppe beachbarten Wasserstoffatome durch Radikale wie Br, NO_2, CH_3, Cl u. s. w. ersetzt waren, diese Säuren durch Alkohol und Salzsäure nicht mehr estrifiziert werden konnten. Das Vorhandensein eines dritten Substituenten, sowie die zwei Wasserstoffatome in den symetrisch trisubstituierten Säuren waren für diese Erscheinung unwesentlich. Ebenso wies V. Meyer eine derartige sterische Hinderung, wie sie bei den zweifach orthosubstituierten Benzoesäuren sich zeigte, auch bei der β-substituierten α-Naphthöesäure nach. Das Resultat der sehr ausgedehnten Untersuchungen V. Meyers war also: sowohl bei o-o-Benzöesäuren, als auch bei β-substituierten Naphthöesäuren wurde die Estrifizierung mit Alkohol und Salzsäure durch Radikale wie Cl, Br, J und NO_2, also hochwertige Atome und Moleküle, gänzlich hintangehalten; sind jedoch die Substituenten von kleinem

1) B. 27; 28; 29.

Atom- beziehungsweise Molekulargewicht, wird die Reaktion verzögert.

In engem Zusammenhange mit dieser „Esterregel“ stehen die anormalen Verhältnisse von o-substituierten Verbindungen, so z. B. die auffallende Beständigkeit o-o-substituierter Amide gegen verseifende Agentien: so fand man öfters, dass ein Substituent in der o-Stellung zwischen zwei Methylgruppen die Reaktion aromatischer Moleküle beeinflusste. Führte man z. B. das Xylidin (Aminoxylol) durch Oxydation in die Säure über und estrifizierte die Silbersalze mit Jodmethyl, so konnte man durch Kochen mit Säure oder Alkali nicht mehr verseifen, sondern die Verseifung gelang erst, wenn man unter Druck arbeitete. Gleichfalls hierher gehört die Unfähigkeit von o-o-substituierten Ketonen Oxime zu bilden.

Die Untersuchungen[1]) Friedländer's und Dinesmann's über o-Chloranilin zeigten, dass salpetrige Säure mit Dimethyl-o-Chloranilin nicht reagiert unter Bildung von p-Nitroso-ortho-chlordimethylanilin, obwohl die Parastellung, in der die Nitrosogruppe eingreifen würde, frei ist. Gleichzeitig zeigte Friedländer an analogen Körpern, wie Diäthyl-o-phenetidin und Dimethyl-o-nitroanilin, dass alle o-substituierten Dialkylaniline (mit unbesetzter Parastellung) weder mit salpetriger Säure noch mit Aldehyden reagierten. Man erklärte sich diese Tatsache derart, dass man annimmt, die in der o-Stellung befindliche Methylgruppe wirkt behindernd auf das N-Atom, das ausserdem durch die beiden Alkylgruppen in seiner Beweglichkeit behindert ist.

---

1) M. 19. 634.

In neuerer Zeit zeigten dann die Untersuchungen Houbens[1]), dass auch die Dimethylantranilsäure keine p-Nitrosoreaktion ergab, sodass Houben der Ansicht war, dass hier der o-Substituent, also die Carboxylgruppe die Nitrosoreaktion verhindere. Dass diese Behinderung aber nicht allein von der Stellung abhängig ist, zeigten seine Untersuchungen über die Monomethylantranilsäure, die leicht ein p-Nitrosoderivat ergab, sodass also bei der Dimethylantranilsäure die Carboxylgruppe zusammen mit den beiden am N befindlichen Methylgruppen die Reaktion mit salpetriger Säure verhinderte.

Meine Aufgabe nun, die mir Herr Professor Dr. O. Fischer stellte, war es, im Hinblick auf die eben gemachten Ausführungen zu untersuchen, ob bei den Halogenanilinen, wenn man andere Reaktionen mit ihnen ausführte, ähnliche sterische Hinderungen nachzuweisen waren.

Ich studierte zunächst das Verhalten von Chloranilin gegen CS_2. Nach Grosch[2]) soll hiebei kein Di-orthochlor-diphenylthioharnstoff entstehen, sondern er erhielt ein Öl, das er als Chlorphenylthiocarbaminsaures Chloranilin bezeichnete. Ich verfuhr analog wie Grosch, nur dass ich Schwefelblumen als Katalysator benutzte, und erhielt nicht ein Öl, sondern einen festen Körper, der sich aber auch nicht als der erwartete Diorthochlordiphenylthioharnstoff herausstellte, und zwar in ganz geringer Ausbeute, sodass hier tatsächlich eine sterische Hinderung zu vermuten ist.

Sodann untersuchte ich die Reaktionsfähigkeit von o-Chlor u. o-Bromanilin mit verschiedenen Aldehyden

1) Ber. 1909 u. 1910.
2) B. 32; 1088.

und erzielte bei den sich bildenden Körpern so ausgezeichnete Ausbeuten, dass sie mir den Beweis erbrachten, dass von einer sterischen Hinderung bei diesen Reaktionen keine Rede sein konnte. Da diese Körper bisher noch nicht weiter beschrieben sind, folgt ihre nähere Beschreibung im experimentellen Teil.

Hatten Friedländer und Dinesmann festgestellt, dass o-substituierte Dialkylaniline mit salpetriger Säure nicht reagierten unter Bildung von p-Nitrosoverbindungen, so untersuchte ich das Verhalten von Monoalkylanilinen, bei denen sich Chlor und Brom in der Ortho- beziehungsweise Meta-Stellung befand, gegenüber salpetriger Säure und erhielt tatsächlich unter genau zu beachtenden Umständen, von der allein das Gelingen der Reaktion abhing, sowohl das Nitrosamin, als auch nach der O. Fischer-Hepp'schen Methode mit alkoholischer Salzsäure prächtig krystallisierende Para-Nitrosoverbindungen, deren Bildung wiederum deutlich beweist, dass durch Cl oder Brom in Ortho- oder Meta-Stellung keine erhebliche sterische Behinderung bezüglich der Reaktionsfähigkeit der o- und m-Chlor- und Bromaniline zu bemerken war.

Analog den Untersuchungen von O. Fischer, dass salpetrige Säure, sowie sie auf sekundäre Amine von vorherrschend basischem Charakter einwirkte, ihre Wirkung auch ausübte, wenn im Amin durch Eintritt eines sauren Radikals der basische Charakter zurück gedrängt war, sodass es möglich war durch Einleiten von salpetriger Säure in in Eisessig gelöstes Acetanilid, Nitrosoacetanilid $\left(\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!N.NO\right)$ herzustellen, untersuchte ich nun, ob diese Verbindung auch mit Acetorthochloranilid zu erhalten war, und erzielte tatsächlich

einen Körper, den die Analyse als Nitroso-ortho-chloracetanilid identifizierte, sodass also auch hier keine wesentliche Behinderung durch Cl in der Orthostellung nachgewiesen werden konnte.

Hand in Hand mit diesen Untersuchungen stellte ich dann analog der eben angeführten O. Fischer-Hepp'schen Methode Versuche an und studierte den Einfluss alkoholischer Bromwasserstoffsäure auf Nitrosamine. Man weiss, dass wässrige Salzsäure entweder kalt oder beim Erwärmen häufig die NO-Gruppe aus Nitrosaminen abspaltet, während alkoholische Salzsäure die Nitrosamine zuweilen glatt in p-Nitrosamine umlagert. Entgegen meiner zuerst gehegten Ansicht stellte es sich heraus, dass die alkoholische Bromwasserstoffsäure nicht etwa eine Umlagerung in die p-Nitrosoverbindung bewirkte, sondern es zeigte sich, dass sie noch leichter die NO-Gruppe abspaltete unter Regenerierung der bromwasserstoffsauren Salze der betreffenden Aniline. Und zwar gelang diese Zurückgewinnung der bromwasserstoffsauren Salze aus manchen Nitrosaminen so ausgezeichnet, dass hiemit eine Methode an die Hand gegeben ist, sekundäre Basen viel rascher rein zu erhalten als dies bisher nach der gewöhnlichen Methode möglich war. Die näheren Angaben finden sich hierüber im experimentellen Teil.

Während die Versuche mit alkoholischer Bromwasserstoffsäure (auch mit alkohol. H_2SO_4) ein negatives Resultat ergaben, waren die Erfolge beim Arbeiten mit Nitrosylchlorid besser, da es hiebei sowohl möglich war in tertiäre cyklische Basen die NO-Gruppe einzuführen, als auch bei sekundären Basen die Einführung der NO-Gruppe zugleich Hand in Hand mit der Umlagerung in die Paranitrosoverbindung zu erreichen. Doch

waren die erzielten Ausbeuten nicht so gross als solche beim Arbeiten mit alkoholischer HCl. Und dies ist deshalb bemerkenswert, weil ja mehrfach die Frage ventiliert wurde, ob nicht bei den Umlagerungen von Nitrosaminen in die Paranitrosoverbindungen das gebildete Nitrosylchlorid die Ursache dieser Reaktion sei. Wie schon bemerkt, konnte hiefür ein Anhaltspunkt nicht gefunden werden.

Praktischer Teil.

Chloranilin und Schwefelkohlenstoff gibt nach Grosch[1]) kein Di-orthochlor-phenylthioharnstoff sondern ein Öl, das er als chlorphenylthiocarbaminsaures Chloranilin bezeichnete.

Bei meinen Versuchen nun durch Kochen von Chloranilin, mit CS_2 unter Zusatz von Schwefel erhielt ich dieses Öl nicht, sondern ein Öl, das durch Abkühlen und Reiben erstarrte.

Ich kochte 10 gr Chloranilin, 10 gr CS_2, 10 gr absoluten Alkohol und $^1/_2$ gr Schwefelblumen 4 Tage lang am Rückflusskühler. Dann destillierte ich mit umgekehrtem Kühler den Schwefelkohlenstoff ab, dann auch den Alkohol, und goss das Öl in ein Gemisch von Wasser mit Eisstücken und verdünnter HCl um Anilin zu entfernen. Durch Zugabe von Eisstücken und Reiben erstarrte das gelbe Öl zu einer gelben Masse, die ich nach dem Abpressen und Trocknen im Exsikkator aus Benzol umkrystallisierte. Schmp. 121°.

Die Stickstoffanalyse ergab nur 4,35% N. Falls der Körper Diorthochlorphenylthioharnstoff wäre, müsste er 9,46% N enthalten, und das ist nach der Analyse unmöglich.

---

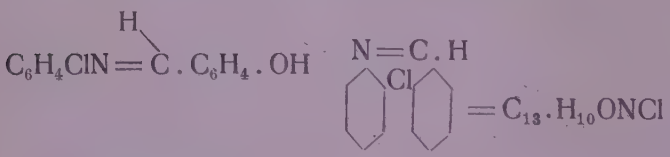
1) B. 32; 1088.

Kondensation von o-Chloranilin mit verschiedenen Aldehyden.

1. o-Chloranilin uud Salicylaldehyd:

Gleiche Moleküle gemischt, scheiden beim Stehenlassen Wasser ab; über H_2SO_4 im Vakuum wurde die Masse nach und nach fest und erstarrte über Nacht zu einem gelben Kuchen. Aus heissem Ligroin, worin ziemlich schwer löslich, erhielt man schöne, meist zu Büscheln vereinigte, fast weisse Nadeln. Sie sind in conc. H_2SO_4 gelb löslich. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien wurden sie wieder in ihre Komponenten gespalten. Schmp. 79°.

Die Annahme, dass der so erhaltene Körper derart entstand, dass die beiden H-Atome der Amido-Gruppe in Chloranilin mit dem o-Atom in Salicylaldehyd reagierten, indem sie Wasser bildeten und dadurch die beiden Körper zu einem einzigen verketteten, diese Annahme wurde durch die Analyse bestätigt:



$= C_{13}.H_{10}ONCl$

Die Stickstoffanalyse ergab: 0,199 gr Substanz gaben bei 17° u. 738 mm 10,7 ccm Stickstoff.

$C_{13}H_{10}ONCl$. Berechnet: 6,06 % N
Gefunden: 6,02 % N.

Die Chlorbestimmung: 0,1929 gr Substanz gaben 0,1200 gr Chlorsilber.

$C_{13}H_{10}ONCl$. Berechnet: 15,31 % Cl
Gefunden: 15,38 % Cl.

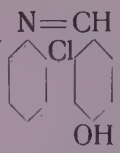
2. o-Chloranilin und p-Oxybenzaldehyd:

Gleiche Moleküle auf dem Wasserbad erhitzt, bis das abgespaltene Wasser entfernt ist. Die Masse wird nach und nach krystallinisch. Man setzt nun etwas absolutem Alkohol zu und erhitzt wieder auf dem Wasserbad, bist der Alkohol wieder verjagt ist. Es blieb ein dickes gelbliches Öl zurück, das durch Abkühlen und Reiben zur weissen Krystallmasse erstarrte. Aus wenig heissem, absolutem Alkohol wurde umkrystallisiert. In conc. H_2SO_4 mit rötlich-gelber Farbe löslich. Schmp. 162°.

Die Stickstoffanalyse indentifizierte die so erhaltene Verbindung als das Kondensationsprodukt:

$$C_6H_4ClN\boxed{H_2 + O}CH \cdot C_6H_4OH = H_2O +$$

$$C_6H_4ClN : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$$



Die Stickstoffanalyse ergab folgende Werte $C_{13}H_{10}ONCl$. Angewandte Substanz: 0,195 gr ergaben bei 739 mm u. 18° 10,6 ccm Stickstoff.

Berechnet: 6,06 % N
Gefunden: 6,06 % N.

Cl-Bestimmung: 0,1565 gr Substanz ergaben 0,0992 gr Chlorsilber.

$C_{13}H_{10}ONCl$. Berechnet: 15,31 % Cl
Gefunden: 15,57 % Cl.

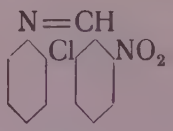
3. o-Chloranilin und o-Nitrobenzaldehyd:

Gleiche Moleküle werden gemischt, auf dem Wasserbade erhitzt, über Nacht im Exsikkator stehen gelassen und dann durch Abkühlen und Reiben zum krystallisieren gebracht. Die erstarrte Masse wird auf Ton abgepresst,

und die Krystalle aus ganz trocknem Ligroin umkrystallisiert. Die schön gelben Nadeln sind vor Licht zu schützen, da sie sich an demselben rot färben und zersetzen. Schmp. 111°.

Die Stickstoffanalyse indentifizierte den Körper als Kondensationsprodukt von folgender Zusammensetzung:

$$C_6H_4ClNH_2 + OHC \cdot C_6H_4NO_2 = H_2O + C_6H_4ClN : CH \cdot C_6H_4NO_2$$



Bei der Analyse ergaben 0,1941 gr Substanz bei 17° u. 736 mm 18,6 ccm Stickstoff.

$C_{13}H_9O_2N_2Cl$. Berechnet: 10,77% N
Gefunden: 10,76% N.

4. o-Chloranilin und Bittermandelöl:

Gleichmolekulare Mengen [Benzaldehyd des Laboratoriums muss nochmals fraktioniert werden, damit rein und trocken!] werden zusammengegeben; die dickliche Flüssigkeit trübt sich momentan infolge des ausgeschiedenen Wassers, aber trotzdem man über Nacht im Exsikkator stehen lässt, erstarrt die Masse nicht krystallinisch. Auch durch Abkühlen und Reiben ist dies nicht zu erreichen. Die Masse wird wohl sehr dickflüssig, aber das geht bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück. Ich fraktionierte deshalb das Gemisch aus einem kleinen Kölbchen, um so die letzte Spur von Wasser, sowie unverändertes Chloranilin und Benzaldehyd zu beseitigen, fing die Fraktion über 300° getrennt auf, kühlte auf — 10° ab und erreichte so durch Reiben, dass die Masse krystallinisch erstarrte. Die gelblich-

weisse Masse wird auf Porzellanteller abgepresst, dann in kaltem Petroläther gelöst, in einer Krystallisierschale. Diese stellt man auf einen Tonteller, da die Krystalle beim Verdunsten des Petroläthers über den Rand der Schale hinauswachsen und so durch Abfallen ein grosser Teil verloren geht. Am nächsten Tag werden die Krystalle auf Ton abgepresst und im Exsikkator getrocknet. Schmp. 33,5°.

Die Stickstoffanalyse identifizierte den Körper als folgendes Produkt:

$$C_6H_4ClNH_2 + O|CH \cdot C_6H_5 = H_2O + C_6H_4ClN = CH \cdot C_6H_5$$

Benzylidenchloranilin.

Bei der Analyse ergaben 0,2057 gr Substanz bei 19° und 734 mm 12,2 cm Stickstoff.

$C_{13}H_{10}NCl$ Berechnet: 6,51 % N
Gefunden: 6,58 % N

NB. Bei der Stickstoffanalyse muss man die Substanz mit der doppelten Menge feinen CuO mischen, als sonst erforderlich, und äusserst vorsichtig verbrennen, da sonst die Verbrennung eine zu heftige und rasche, und infolgedessen ungenaue wird.

Das nun so erhaltene Benzylidenchloranilin $C_6H_4ClN : CH \cdot C_6H_5$ wurde mit Natrium und absolutem Alkohol reduziert, um zu sehen ob, analog dem von O. Fischer aus Benzylidenanilin erhaltenen Benzylanilin, auch hier die Reduktion zu Benzylchloranilin $C_6H_4ClNH \cdot CH_2C_6H_5$ möglich ist, oder ob das Cl hiebei eine Rolle spielt, die diese Reduktion verhindert.

I. Versuch.

5 gr wurden gelöst in 25 gr absolutem Alkohol und hiezu 3 gr metall. Na in kleinen Portionen unter Umschütteln gegeben. Die anfangs goldgelbe Flüssigkeit färbt sich braun und schliesslich ganz dnnkel. Sodann wurde auf Wasserbad erhitzt, bis der überschüssige Alkohol weggedampft war, dann mit Wasser verdünnt und Wasserdampf eingeleitet. Merkwürdiger Weise ging nun mit dem Wasserdampf ein Öl über, das sich jedoch bei näherer Untersuchung als zurückgebildetes Chloranilin entpuppte. Daher schloss ich, dass der Alkohol, trotzdem er über CaO destilliert worden war, dennoch Wasser enthielt, wodurch das gebildete Benzylchloranilin in seine Komponenten gespalten worden sei. Die Hauptmenge des Benzylchloranilins müsste jedoch im Kolben, in den ich Wasserdampf eingeleitet hatte, zurückgeblieben sein. Ich liess erkalten, schüttelte dann mit Äther aus, trocknete mit K_2CO_3 und destillierte den Äther ab. Das zurückgebliebene Öl war jedoch total verschmiert, sodass nichts aus ihm zu bekommen war.

II. Versuch.

Bei dem Kontrollversuch verfuhr ich anders. Um sicher zu gehen, dass der reduzierende Wasserstoff seine Wirkung auch ausübte, wendete ich ein Rührwerk an und kühlte gleichzeitig den absoluten Alkohol während der Reduktion, um eine Zersetzung durch Erwärmung zu verhindern. Dabei blieb die alkoholische Lösung diesmal schön gelb. Es wurde dann wieder mit Wasser verdünnt, der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft, und nach dem Erkalten das Öl mil Äther extrahiert, getrocknet mit gekörntem K_2CO_3, und dann

der Äther abdestilliert. Trotz Abkühlen auf —10° und Reiben, erhielt ich das gelbliche Öl nicht fest, auch Fraktionieren hatte keinen Erfolg. Ich stellte daher das salzsaure Salz her, das ich, um es rein zu erhalten, nochmals aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisierte. Bei der Stickstoffbestimmung erhielt ich 8,27% N, und theoretisch dürften in Benzylchloranilin nur 5,51% sein.

Die so erhaltenen Krystalle können also unmöglich salzsaures Benzylchloranilin gewesen sein, sondern dem Prozentgehalt nach deuten sie eher wieder auf salzsaures Chloranilin, das durch irgend ein anderes Produkt verunreinigt war.

Eine Reduktion des Benzylidenchloranilins zu Benzylchloranilin war also nicht möglich.

5. Chloranilin und Anisaldehyd.

Gleichmolekulare Mengen werden in einem Kölbchen zusammen gegeben und im Exsikkator, den man etwas evakuiert, stehen gelassen. Das Gemisch trübt sich infolge des austretenden Wassers, wird aber über Nacht nicht fest, sondern färbt sich nur rot. Man erwärmt dann auf dem Wasserbade, um unveränderten Anisaldehyd wegzubringen, dann lässt man erkalten kühlt auf —10° ab und reibt, aber so ist der Körper nicht fest zu erhalten. Man fraktioniert deshalb, fängt die Fraktion über 300° gesondert auf, kühlt diese nun auf —10° ab und reibt mit einem Glasstab. Man erhält so eine hellgelbe Salbe, die nach 24 Stunden fast völlig erstarrt ist. Die Krystallmasse wird auf einem Tonteller abgepresst und dann aus mit metall. Na getrocknetem Petroläther, den man nur etwas erwärmt, umkrystallisiert. Gelblich-weisse Nadeln. Schmp. 58°.

Die Stickstoffanalyse identifizierte die Krystalle als das Kondensationsprodukt:

$$C_6H_4ClN\overline{|H_2 + O|}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 =$$
$$C_6H_4ClN : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3.$$

Bei der Analyse ergaben 0,2075 gr Substanz bei 22° und 736 mm 10,8 cm Stickstoff.

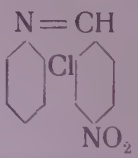
$C_{14}H_{12}ONCl$ Berechnet: 5,71 % N
Gefunden: 5,7 % N.

6. O-Chloranilin und p-Nitrobenzaldehyd.

Gleichmolekulare Mengen werden zusammen gegeben in einem Kölbchen, auf dem Wasserbade bis zur Lösung des p-Nitrobenzaldehyds erwärmt, und über Nacht im evakuierten Exsikkator stehen gelassen. Am nächsten Tag ist das Gemisch zu einer rotgelben Masse erstarrt, die man aus wenig Alkohol umkrystallisiert: Zitronengelbe Blättchen; Schmelzpunkt 121°.

Der Stickstoffanalyse zufolge muss der Körper das Kondensationsprodukt sein:

$$C_6H_4ClN\overline{|H_2 + O|}CH \cdot C_6H_4NO_2 = C_6H_4ClN : CH \cdot C_6H_4NO_2$$



Bei der Analyse ergaben 0,2031 gr Substanz bei 23° und 743 mm 19,8 ccm Stickstoff.

$C_{13}H_9O_2N_2Cl$ Berechnet: 10,77 % N
Gefunden: 10,73 % N

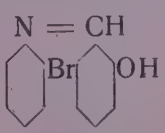
Kondensation von o-Bromanilin mit verschiedenen Aldehyden.

1. o-Bromanilin und Salicylaldehyd.

Gleichmolekulare Mengen werden in einem Kölbchen zusammengegeben, auf dem Wasserbade bis zum Lösen des Bromanilins erhitzt, färbt sich dabei rot, und dann über Nacht in den Exsikkator gestellt. Erstarrt nicht; man erwärmt daher nochmals 2 Stunden auf dem Wasserbad, lässt erkalten, kühlt auf -10^0 ab und erhält durch Reiben mit dem Glasstab eine braune Masse. Sie wird aus wenig absolutem Alkohol 2mal umkrystallisiert: Goldgelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 84^0.

Die Stickstoffanalyse deklarierte den Körper als:

$$C_6H_4BrN\boxed{H_2+O}CH\cdot C_6H_4\cdot OH = C_6H_4BrN{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$$



Bei der Analyse ergaben 0,2026 gr Substanz bei 23^0 und 742 mm 9,3 ccm Stickstoff.

$C_{13}H_{10}ONBr$ Berechnet: 5,07 % N
Gefunden: 5,05 % N

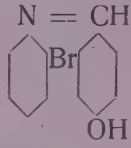
2. o-Bromanilin und p-Oxybenzaldehyd.

Gleichmolekulare Mengen werden zusammengegeben, auf H_2O Bad bis zur Lösung des Aldehyds erwärmt; färbt sich dunkelrot. Man lässt über Nacht im Exsikkator stehen, und erhält so eine gelblich-weisse feste Masse. Aus wenig absolutem Alkohol wird 2mal umkrystallisiert, reine, weisse Nadeln, die vor Licht zu

schützen sind, da sie sich sonst gelb färben. Schmp. 162°.

Nach der Stickstoffanalyse hatte ich folgenden Körper:

$$C_6H_4BrN\overline{|H_2+O|}CH\cdot C_6H_4OH = C_6H_4BrN{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$$

also 

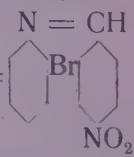
Bei der Analyse ergaben 0,2024 gr Substanz bei 22° und 742 mm 9,2 ccm Stickstoff.

$C_{13}H_{10}ONBr$ Berechnet: 5,07 % N
Gefunden: 5,02 % N

3. o-Bromanilin und p-Nitrobenzaldehyd.

Gleiche Moleküle zusammengegeben und auf dem Wasserbad $^1/_2$ Stunde erhitzt. Färbt sich dunkelrot; wird über Nacht in den Exsikkator gestellt. Erstarrt zu einer gelbroten Masse, die aus absolutem Alkohol 2 mal umkrystallisiert wird: zitronengelbe Blättchen. Schmelzpunkt 119°.

Die Stickstoffanalyse ergab den Körper:

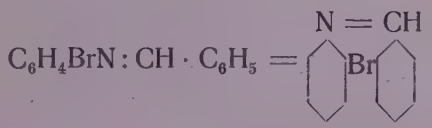
$C_6H_4BrN:CH\cdot C_6H_4NO_2 =$ 

Bei der Analyse ergaben 0,1974 gr Substanz bei 22° und 743 mm 16,3 ccm Stickstoff.

$C_{13}H_9O_2N_2Br$ Berechnet: 9,18 % N
Gefunden: 9,14 % N

4. o-Bromanilin und Bittermandelöl.

Gleiche Moleküle zusammengegeben trüben sich sofort infolge des ausgeschiedenen Wassers. Auf dem Wasserbad erwärmt man eine halbe Stunde und lässt dann über Nacht im Exsikkator stehen. Aber trotz Abkühlen auf -10^0 und Reiben mit dem Glasstab ist das Öl nicht fest zu erhalten. Fraktionieren kann man es auch nicht, da es sich dabei völlig zersetzt. Das erhaltene gelbe Öl ist also:



Benzylidenbromanilin.

Reduktion des Benzylidenbromanilins mit absolutem Alkohol und metall. Na.

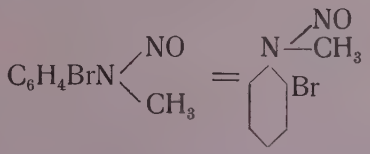
Dieses Benzylidenbromanilin wird nun genau wie früher die analoge Chlorverbindung reduziert, um eventuell Benzylbromanilin zu erhalten. Nach der Reduktion mit Rührwerk stellte sich jedoch heraus, dass 1) unverändertes Benzylidenbromanilin vorhanden war, denn, wenn man nach dem Verjagen des Alkohols mit verdünnter H_2SO_4 ansäuerte und Dampf durchleitete, ging Benzaldehyd mit über, und wenn man alkalisch machte und Dampf durchleitete, erhielt man unverändertes Bromanilin. 2) Aus dem Rückstand war durch Ausziehen mit Äther nur ein total verschmiertes Öl zu erhalten, mit dem nichts anzufangen war.

Also auch hier gelang die Reduktion zur Benzylverbindung nicht, genau wie bei Benzylidenchloranilin.

Metabrommonomethylphenylnitrosamin und seine Umlagerung in die p-Nitrosoverbindung.

Metabrommonomethylphenylnitrosamin stellte ich her, indem ich gleichmolekulare Mengen m-Bromanilin und Dimethylsulfat allmählich zusammengab unter gleichzeitiger Kühlung unter der Pumpe. Wenn die Hauptreaktion vorüber war, wurde noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und mit H_2O-Dampf übergetrieben und so unverändertes Metabromanilin, Mono- und Dimethylbromanilin von gleichzeitig entstandener quarterierer Base getrennt. Das übergegangene Öl mit Äther aufgenommen, abdestilliert, und dann in H_2SO_4 gelöst und mit der 20fachen Menge Wasser verdünnt. Alsdann wurde mit der berechneten Menge Nitrit (gelöst in Wesser, 1 : 1) behandelt und zwar derart, dass ich das in H_2SO_4 gelöste Öl in den Scheidetrichter gab, gut mit Eisstücken kühlte auf 0°, etwas Nitrit zugab und das ausgeschiedene Nitrosamin sofort mit Äther ausschüttelte und von der wässrigen Lösung trennte; dann wurde wieder gekühlt, etwas Nitrit zugesetzt und wieder ausgeschüttelt und dies einigemale wiederholt, bis sämtliches Nitrit verbraucht war. Auf diese Weise brachte ich das gebildete Metabrommonomethylphenylnitrosamin sofort ausserhalb der Berührung von Nitrit und erhielt es rein. Die ätherische Lösung wurde getrocknet mit gekörntem K_2CO_3 und dann abdestilliert. Das erhaltene gelbe Öl wird über Nacht in einem evakuierten Exsikkator gestellt, und dann erhält man es durch Reiben mit Glasstab fest. Aus Petroläther umkrystallisiert: zitronengelbe Nadeln. Schmp. 43,5°.

Die Stickstoffanalyse ergab das erwartete Metabrommonomethylphenylnitrosamin



Bei der Analyse ergaben 0,1501 gr Substanz bei 21° und 740 mm 17,4 ccm Stickstoff.

$C_7H_7ON_2Br$ Berechnet: 13,02 % N
Gefunden: 13,11 % N

Alle Versuche, nun durch alkoholische Salzsäure die Paranitrosoverbindung zu erhalten, missglückten, indem ich anfangs nur Spuren derselben erhielt, später zwar grössere Mengen, aber stets so verunreinigt durch andere Körper, dass ich den Körper durch keine Manipulation völlig rein erhalten konnte.

1) 1 gr gelöst in 5 gr absolutem Alkohol und dazu unter guter Kühlung 10 gr alkohol. HCl, wurde sofort kirschrot; die Umlagerung nach 18 Stunden zwar nachweisbar, aber ganz minimal.

Dann wurde auf der Dampfheizung einige Stunden erwärmt, weil ich annahm, dass vielleicht die Umlagerung hier in der Wärme besser gelänge, aber der Erfolg war derart, dass durch die alkohol. HCl die NO Gruppe abgespalten wurde, denn die Lösung gab keine Reaktion mehr mit Phenol und H_2SO_4 auf Nitrosamin.

2) 16 gr Metabrommonomethylphenylnitrosamin wurden gelöst in ganz wenig absolutem Äther (aus dem es beim Abkühlen in wunderbaren gelben Nadeln auskrystallisiert) gut gekühlt und dazu allmählich 16 gr gesättigte alkohol. Salzsäure gegeben und einen Tag in Eis stehen gelassen; wurde kirschrot. Dann wurde der

rote Niederschlag abfiltriert, mit absolutem Äther gewaschen, wodurch er gelb wurde, in warmen Wasser gelöst und durch ein feuchtes Filter filtriert, um etwas vorhandenes unverändertes Nitrosamin zurückzuhalten. Die klare Lösung des salzsauren Salzes wurde mit NH_3 versetzt und der grünliche Niederschlag, der sich in Flocken zusammen ballte, abfiltriert. Die Ausbeute war jedoch äusserst gering. Zu dem Filtrat, das ich von dem salzsauren Salze abfiltriert hatte, wurde nochmals 10 gr alkoholische Salzsäure unter Kühlung gegeben, aber das Salz, dus am nächsten Tag ausgefallen war, war salzsaures Methylbromanilin, sodass also auch hier wieder durch die alkoholische Salzsäure die NO Gruppe abgespalten worden war.

3) Bei den Versuchen, durch Eindampfen der mit alkoholischer Salzsäure versetzten Lösung des Nitrosamins eine grössere Ausbeute des salzsauren Salzes der p-Nitrosoverbindung zu erhalten, erhielt ich wohl grössere Mengen Salz, aber beim Lösen in Wasser und versetzen mit Ammoniak erhielt ich nicht mehr eine grüne Base, sondern ein Geschmier.

4) Auch die Versuche nur in der Kälte zu arbeiten, führten zu keinem besseren Resultat. Das Nitrosamin wurde dabei in wenig Aether gelöst, mit der entsprechenden Menge alkoholischer HCl versetzt und einen Tag in Eis stehen gelassen. Dann wurde mit grossem Überschuss von Äther und durch Reiben das salzsaure Salz ausgefällt; löst man aber in Wasser und gab NH_3 zu, gabs wieder nur ganz wenig grüne Base, die verschmiert war durch Monomethylmetabromanilin, das sich aus dem Nitrosamin durch Abspalten der NO Gruppe zurückgebildet hatte.

5) Ich stellte wieder Methylbromanilin her, behandelte wie gewöhnlich mit $NaNO_2$, nahm mit Äther auf, trocknete, destillierte den Äther ab und reduzierte mit Zn und HCl, um so ganz reines Methylbromanilin zu erhalten, mit NaOH alkalisch gemacht, mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther ausgezogen, getrocknet und abdestilliert. Dann wurde wieder mit $NaNO_2$ behandelt und mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte versetzt. Nach einem Tage wurde das ausgefallene salzsaure Salz abfiltriert, mit Äther gewaschen, in kaltem Wasser gelöst, durch ein feuchtes Filter filtriert und nun gab ich, statt mit NH_3 die Base zu fällen, etwas verdünnte HCl zu und dann Natriumacetatlösung. Es liegt nämlich stets ein Gemisch der salzsauren Salze des p-Nitrosometabrommethylanilins und des zurückgebildeten Brommethylanilins vor, und auf diese Weise gelang es die p-Nitrosoverbindung allein auszufällen, da sie weniger basisch ist, während das Methylbromanilin in der sich bildenden Essigsäure gelöst blieb. Die schöne grüne Base wurde abfiltriert, im Exsikkator scharf getrocknet, zersetzte sich beim Umkrystallisieren aus ganz trockenem Benzol vollständig.

Eine zweite Probe wurde gelöst in Äther, den ich zu einem Drittel mit Benzol versetzte. Daraus krystallisierten beim Verdunstenlassen schön hellgrüne Krystallhäufchen, die unter dem Mikroskop betrachtet jedoch stets durch eine rote Masse verunreinigt waren. Sie verpufften einmal bei 110^0—120^0 oder noch höher. Ausbeute ganz gering.

6) Wieder wurde Methylbromanilin mit $NaNO_2$ behandelt, dann wie bisher mit der nötigen Menge alkoholischer HCl versetzt, in Eis einen Tag stehen gelassen, dann 2 Tage im Exsikkator, den man immer

wieder von Zeit zu Zeit evakuierte. Die Ausbeute an salzsaurem Salz war verhältnismässig gross. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit absolutem Äther wurde aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, auf Filtrierpapier gut abgepresst, in kaltem Wasser gelöst und mit Natriumacetat versetzt. Resultat war wieder ein verschmiertes Öl, das ich mit verdünnter NaOH aufnahm, durch ein feuchtes Filter filtrierte, und dann in das Filtrat CO_2 einleitete. Die Paranitrosoverbindung schied sich in grüngelben Flocken ab, die getrocknet zwischen 110^0 bis 120^0 verpufften. Eine Probe aus wenig Äther umkrystallisiert zeigte unter dem Mikroskop genau dieselbe Verunreinigung wie bei dem letzten Versuche.

7) Es wurden sodann Versuche gemacht, das p-Nitrosometabrommethylanilin auf anderem Wege zu erhalten, die jedoch auch zu keinem Resultat führten. Zu dem Zwecke stellte ich mir wieder ganz reines Methylmetabromanilin her, verwandelte es in das salzsaure Salz, löste in absolutem Alkohol und gab etwas mehr als die berechnete Menge Amylnitrit zu, ohne besondere Abkühlung. Nach einem Tag filtriert man das gebildete salzsaure Salz, das nach dem Auswaschen mit Äther schön zitronengelb erscheint, ab, löst im kalten Wasser versetzt, mit NH_3, und erhält eine gelbgrün gefärbte Base, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen aus ganz trocknem Benzol in schön grünen Krystallnadeln krystallisiert.

Aber sämtliche ausgeführte Analysen, sei es Stickstoff, Brom oder Kohlenwasserstoffbestimmungen, stimmten weder auf die p-Nitrosoverbindung, noch auf den Nitrokörper, der sich durch weitere Oxydation aus der Nitrosoverbindung bilden kann. Es gab auch keine

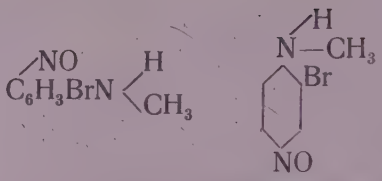
übereinstimmende Resultate bei den einzelnen Analysen, sodass ich zu der Annahme gezwungen war, dass hier ein Gemenge des Nitroso- und des Nitromethylmetabromanilins vorliege.

Darstellung von p-Nitroso-orthobrommonomethylanilin.

Gleiche Moleküle o-Bromanilin und Dimethylsulfat wurden zusammengegeben, auf dem Wasserbade langsam erwärmt und nach eingetretener Reaktion noch $^1/_4$ Stunde erhitzt. Dieses Monomethylbromanilin wird nun unter genau denselben Umständen mit $NaNO_2$ versetzt, wie bei der Darstellung des Monomethylmetabromphenylnitrosamins, mit Äther ausgezogen und nach dem Trocknen mit gekörntem Kaliumcarbonat der Äther abdestilliert. Das auf diese Weise erhaltene gelbe Öl von Monomethylorthobromphenylnitrosamin wurde in wenig Äther gelöst, mit der doppelten Menge alkoholischer Salzsäure unter guter Kühlung versetzt. Am nächsten Tag hatte sich nur wenig salzsaures Salz abgeschieden. Ich erwärmte daher auf dem Wasserbade bis der Äther fast ziemlich entfernt war, kühlte dann ab, versetzte nochmals mit alkoholischer Salzsäure, und erhielt am nächsten Tag schöne braune Krystalle. Diese wurden abfiltriert, mit absolutem Äther gewaschen, in kaltem Wasser gelöst mit gelbgrüner Farbe, durch ein feuchtes Filter filtriert und dann mit NH_3 versetzt. Der grüne Niederschlag wurde abfiltriert, gut getrocknet im Exsikkator und dann aus wenig mit Na getrocknetem Benzol umkrystallisiert. Blaugrüne Krystalle. Schmelzpunkt 103,5°.

Die Stickstoffanalyse identifizierte den Körper als das erwartete Umlagerungsprodukt des Monomethyl-

orthobromphenylnitrosamins



p-Nitrosomonomethylorthobromanilin.

Bei der Analyse ergaben 0,1595 gr Substanz bei 734 mm und 19° 18,5 ccm Stickstoff.

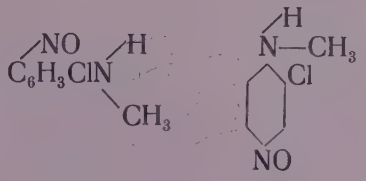
$C_7H_7ON_2Br$. Berechnet: 13,02 % N
Gefunden: 13,10 % N.

Para-nitroso-orthochlor-monomethylanilin.

Gleiche Moleküle o-Chloranilin und Dimethylsulfat werden in einem Kölbchen auf dem Wasserbade langsam erwärmt und nach eingetretener Reaktion noch $^1/_4$ Stunde erhitzt. Das entstandene Monomethylorthochloranilin wird unter denselben Bedingungen wie bisher mit $NaNO_2$ versetzt, mit Äther ausgezogen und nach dem Trocknen mit gekörntem Kaliumcarbonat der Äther abdestilliert. Die Umlagerung des Nitrosamins in die Paranitrosoverbindung gelang am besten, wenn man das gelbe Öl des Nitrosamins gut abkühlte und ohne es in Äther zu lösen mit der gleichen Menge alkoholischer Salzsäure versetzte und über Nacht im Eisschrank stehen liess. So erhielt man eine fest erstarrte rötlich gelbe Masse von salzsaurem Salze, das man abnutschte, mit einem Gemisch von $^2/_3$ absolutem Äther und $^1/_3$ absolutem Alkohol auswusch, und das rein gelbe Salz in kaltem Wasser löste, dem man einige Tropfen verdünnte Salzsäure hinzufügte. Dann filtrierte man durch ein feuchtes Filter und versetzte mit Ammoniak. Man erhielt

einen spinatgrünen Niederschlag, den man abfiltrierte und im Exsikkator gut trocknete. Aus trockenem Ligroin umkrystallisiert: grüne Nadeln. Schmp. 131°.

Die Stickstoff- und Chlorbestimmung erwiesen den Körper als das gesuchte Paranitrosomonomethylorthochloranilin



Bei der Stickstoffanalyse ergaben 0,1907 gr Substanz bei 21° und 737 mm 28 ccm Stickstoff.

$C_7H_7N_2OCl$. Berechnet: 16,42% N
Gefunden: 16,53% N.

Bei der Brombestimmung ergaben 0,1854 gr Substanz 0,1554 gr AgCl.

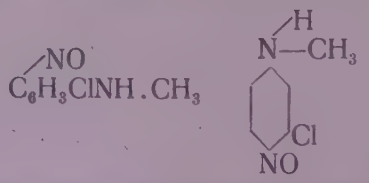
$C_7H_7N_2OCl$. Berechnet: 20,79% Cl
Gefunden: 20,73% Cl.

Paranitroso-meta-chlormonomethylanilin.

Gleichmolekulare Mengen m-Chloranilin und Dimethylsulfat werden in einem Kölbchen allmählich zusammengegeben, wobei man darauf zu achten hat, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt und allenfalls mit Kühlwasser kühlt, da sonst durch die grosse Hitze grosse Verluste bedingt sind. Wenn die Hauptreaktion vorbei ist, erhitzt man noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad. Dann wird mit der auf das Monomethylchloranilin berechneten Menge $NaNO_2$ wie früher behandelt mit Äther sofort ausgezogen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und am nächsten Tag der Äther von Mono-

methyl-meta-chlornitrosamin abdestilliert. Das so erhaltene Nitrosamin ist ein dunkelgelbes Öl, das auch bei starkem Abkühlen in einer Kältemischung und durch Reiben nicht fest wird. Man versetzt es in der Kälte allmählich mit der doppelten Menge alkoholischer Salzsäure und lässt 2 Tage im Eischrank stehen. Den gebildeten reichlichen Niederschlag des salzsauren Salzes bringt man in ein Kölbchen, schüttelt mit kaltem absolutem Alkohol, bis die rote Farbe des Salzes verschwunden ist, dekantiert den Alkohol ab, bringt das Salz auf eine Nutsche und wäscht einige Male mit absolutem Äther. Das so gereinigte Salz wird nun in kaltem Wasser gelöst, durch ein feuchtes Filter von unverändertem Nitrosamin getrennt und die Lösung dann mit Natriumacetat versetzt. Die grün ausfallende Base wird im Exsikkator scharf getrocknet und aus wenig Benzol umkrystallisiert: grüne Häufchen aus strahlenförmig angeordneten Nadeln. Schmp. 111°.

Die Analysen identifizierten den Körper als p-Nitrosomonomethylmetachloranilin



Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0,1300 gr Substanz bei 760 mm und 17° 18,6 ccm Stickstoff.

$C_7H_7ON_2Cl$. Berechnet: 16,42% N
Gefunden: 16,40% N.

Bei der Brombestimmung lieferten 0,1516 gr Substanz 0,127 gr AgCl.

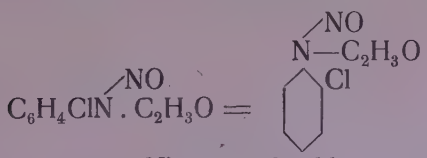
$C_7H_7ON_2Cl$. Berechnet: 20,79% Cl
Gefunden: 20,71% Cl.

Darstellung von Nitrosoacetorthochloranilid.

Zunächst stellte ich mir Acetorthochloranilid her, indem ich 20 gr o-Chloranilin mit 35 gr Eisessig zwei Tage am Rückflusskühler kochte, dann das unter 190° Siedende abdestillierte und den Rückstand aus verdünnter Essigsäure umkrystallisierte.

Dieses Acetorthochloranilid wurde nun in wenig Eisessig gelöst und dahinein aus As_2O_3 und conc. HNO_3 bereitete salpetriger Säure eingeleitet bis die Lösung ganz grün war. Dann gab ich die Flüssigkeit in einem etwas grösserem Kolben und fügte Eisstücke hinzu, wodurch sich ein gelbes Öl abschied, das nach und nach durch Reiben fest wurde. Die Masse wurde abfiltriert, auf Ton abgepresst und im Exsikkator scharf getrocknet. Aus ganz trocknem Petroläther, den man in warmen Wasser nur ganz mässig erwärmt, wird umkrystallisiert durch Verdunstenlassen bei Zimmertemperatur. Erwärmt man stärker, wird der Körper völlig verschmiert. Grosse gelbe Prismen. Schmp. 47°.

Die Stickstoffanalyse[1]) identifizierte den Körper als



Nitroso-orthochlor-acetanilid.

Bei der Analyse ergaben 0,0831 gr Substanz bei 17° u. 736 mm 10,4 ccm Stickstoff.

---

1) NB. Bei der Analyse mische man die Substanz mit der doppelten Menge feinem CuO wie sonst und erhitze sehr vorsichtig, da sie sich sonst sehr rasch zersetzt und man zu wenig N findet, da gebildetes NO die Cu-Spiralen zu rasch passiert und nicht reduziert wird.

$C_8H_7O_2N_2Cl$. Berechnet: 14,14% N.
Gefunden: 14,26% N.

Herstellung alkoholischer HBr.

Zunächst stellte ich mir analog der Bereitung von alkohol. HCl die alkoholische Bromwasserstoffsäure her. Zu diesem Zwecke lässt man in einen Kolben mit aufgesetzten Trichter und Ansatzrohr auf zerkleinertes KBr conc. H_2SO_4 tropfen, leitet jedoch die sich entwickelnde HBr zuerst durch ein 1 m langes weites Rohr, das mit Bimsteinstückchen beschickt ist, die ich vorher mit amorph. Phosphor getränkt hatte, damit das durch die conc. H_2SO_4 frei gewordene Brom absorbiert werde. Nun legt man noch eine Waschflasche mit etwas absolutem Alkohol vor und leitet dann die trockne Bromwasserstoffsäure in über CaO destillierten völlig trocknen und gut gekühlten Alkohol bis zur Sättigung ein.

Versuche mit alkoholischer HBr.

I. Mit Nitrosodiphenylamin.

Mit dieser alkohol. HBr. stellte ich jetzt verschiedene Versuche an.

1) 5 gr Nitrosodiphenylamin gelöst in 20 gr Äther und mit 40 gr alkohol. HBr versetzt, nachdem ich vorher auf — 0° abgekühlt hatte.

Resultat: 0, da alles NO herausgegangen war über Nacht.

2) 5 gr Nitrosodiphenylamin gelöst in 20 gr Äther und 40 gr Alkohol (absol.) und dazu 40 gr alkoholische HBr; Temperatur — 10°.

Resultat: Die Spur einer Umlagerung ist wohl nachzuweisen nach 12 Stunden, aber sonst hat man nur salzsaures Diphenylamin gelöst, da NO wieder raus ist.

3) Um das HBr-saure Salz noch unlöslicher zu machen, versetzte ich unter denselben Temperaturverhältnissen je 5 gr Nitrosodiphenylamin einmal mit der 10fachen und dann mit 15fachen Menge Äther und je 40 gr alkoholischer HBr, hatte jedoch keinen Erfolg, denn auch hier wurde NO abgespalten.

II. Mit Monoäthylphenylnitrosamin.

1) 5 gr Monoäthylphenylnitrosamin gelöst in 10 gr absolutem Äther, dazu bei — 0° allmählich 16 gr alkohol. HBr; am andern Morgen ist ein Teil des bromwasserstoffsauren Mono-äthylanilins ausgefallen; also auch hier wurde NO wieder abgespalten, und die Umlagerung nicht erreicnt.

2) 5 gr Monoäthylphenylnitrosamin gelöst in 25 gr absolutem Äther, abgekühlt auf — 10°; Erfolg wie bei 1, die NO-Gruppe wird abgespalten, das salzsaure Salz des Monoäthylanilins fällt aus.

Versuche die bromwasserstoffsauren Salze möglichst quantitativ zu erhalten.

Da ich bei diesen Versuchen stets das bromwasserstoffsaure Salz der sekundären Base erhielt, untersuchte ich, inwieweit ich im Stande war diesen Prozess unter den günstigsten Bedingungen durchzuführen, weil mir ja so eine Methode an die Hand gegeben wäre, die sekundäre Base viel rascher rein zu erhalten, als es bisher der Fall war; denn das bromwasserstoffsaure Salz erhielt ich durch Umkrystallisieren aus absolutem

Alkohol rein. Es wurde in Wasser gelöst mit NaOH verdünnt, alkalisch gemacht und die Base mit H_2O-Dampf übergetrieben. Doch gelang mir eine möglichst gute Ausbeute nur bei Monoäthyl- u. Monomethyl-phenyl-nitrosamin, während sich bei Nitrosodiphenylamin ein Teil umlagerte in die Para-Verbindung.

I. Mit Monoäthylphenylnitrosamin.

1) 5 gr Monoäthylphenylnitrosamin gelöst in 15 ccm absolutem Äther dazu bei — 0° 15 ccm alkoholischer HBr.

Resultat: 4,5 gr bromwasserstoffsaures Monoäthyl-anilin.

2) 5 gr Monoäthylphenylnitrosamin gelöst in 15 ccm Äther und dazu bei gewöhnlicher Zimmer-Temperatur 15 ccm alkohol. HBr, nach 12 Stunden, Ausbeute: 5,7 gr bromwassersaures Äthylanilin.

3) Auch mit wässeriger Bromwasserstoffsäure erhielt ich gute Ausbeuten, nur musste man hier, wenn man unter denselben Bedingungen wie bei 2) gearbeitet hatte am nächsten Tage einige Tropfen Alkohol zugeben, dann fiel erst das Salz aus.

Es wurden hiebei:

5 gr Monoäthylphenylnitrosamin in 15 ccm absol. Äther gelöst und dazu 30 ccm einer 1,38%igen Bromwasserstoffsäure gegeben.

II. Mit Monomethylphenylnitrosamin.

Auch hier liegen dieselben Verhältnisse vor wie bei der Monoäthylverbindung, nur dass sich hier nach eintägigen Stehen das bromwasserstoffsaure Salz nicht absetzte, da es zu leicht in dem vorhandenem Alkohol

löslich ist, und man erst einen grossen Überschuss von absolutem Äther zusetzen musste.

III. Mit Nitrosodiphenylamin.

Bei den Versuchen auch hier eine möglichst quantitative Bestimmung des bromwasserstoffsauren Salzes des Diphenylamins zu erhalten, gelang mir dies nur, wenn ich mit alkoholischer HBr arbeitete; obwohl auch hier sich schon die p-Verbindung, also eine erfolgte Umlagerung, nachweisen liess. Verwendete ich wässerige (1,38 %ige) HBr, so war die Menge des p-Nitroso-Diphenylamins grösser.

Versuch mit alkoholischer H_2SO_4.

Die Versuche mit alkoholischer H_2SO_4 eine Umlagerung des Nitrosodiphenylamins in die p-Nitrosoverbindung zu erreichen, hatten keinen Erfolg, da man auch nicht die Spur einer Umlagerung nachweisen konnte, obwohl ich bei verschiedenen Temperaturen und verschiedene conc. alkohol. Schwefelsäure arbeitete.

Versuche mit Nitrosylchlorid.

Etwas besseren Erfolg, als die eben angeführten Versuche, hatten solche beim Arbeiten mit Nitrosylchlorid, vermittelst dessen ich in sekundäre und tertiäre Basen zu gleicher Zeit die NO-Gruppe einführte, als auch eine Umlagerung in die p-Nitroso-Verbindung erreichte.

[Nitrosylchlorid (NOCl) stellte ich mir her aus Nitrosulfonsäure und NaCl, die ich im Verhältnis ihrer Molekulargewichte mischte und in einer Retorte im Wasserbad auf 50—60° erhitzte.

Die Nitrosulfonsäure (Bleikammerkrystalle) wurde hergestellt durch Einleiten von SO_2 in gut gekühlte rauchende HNO_3.]

1) Beim Einleiten von NOCl in mono-Äthylanilin gelöst in Äther mit wenig absol. Alkohol (gut gekühlt!) färbte sich die Lösung dunkelrot und nach einigen Stunden schied sich ein salzsaures Salz aus. Das wurde abfiltriert, gelöst in Wasser mit NH_3 versetzt, wird grün. Die p-Nitrosoverbindung hatte sich wohl gebildet aber nur minimal, die Hauptmenge des salzsauren Salzes war unverändertes salzsaures mono-Äthylanilin.

Besser wurden die Resultate auch nicht, wenn man den Prozentgehalt der äther-alkoholischen Lösung änderte.

2) Besser ging die Umlagerung von mono-Methylanilin das ich in Alkohol löste und dann genau wie im vorhergehenden Versuche verfuhr.

3) Eine viel bessere Ausbeute der salzsauren para-Nitrosovervindung erhielt ich, wenn ich Dimethylanilin in absolutem Alkohol löste und dann weiter wie obenstehend behandelte. Doch war das salzsaure Salz des p-Nitroso-Dimethylanilin verunreinigt mit unverändertem salzsauren Dimethylanilin. Ich löste daher in wenig warmer verdünnter HCl, gab etwas conc. HCl zu, wodurch das salzsaure p-Nitrosodimethylanilin wieder ausfiel. Nach dem Lösen in Wasser erhielt ich aus dem salzsanren Salze mit NH_3 die grüne Base.

Diese Arbeit wurde ausgeführt im Universitätslaboratorium zu Erlangen unter Leitung des Herrn Professor Dr. O. Fischer.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem sehr verehrten Lehrer, der mir in überaus liebenswürdiger Weise jederzeit mit seinem Rate zur Seite stand, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Peter Wilhelm Andreas Neber, wurde geboren am 11. Sept. 1883 zu Altenbamberg in der Rheinpfalz, als bayerischer Staatsangehöriger und Sohn des Landwirtschaftslehrers Valentin Neber und seiner Ehefrau Lenchen Neber, geb. Müller. Nach Absolvierung des hum. Gymnasiums zu Zweibrücken besuchte ich die Universitäten Würzburg, Erlangen, Würzburg, Heidelberg, wo ich mein erstes Verbandsexamen bestand, dann wieder Erlangen, allwo ich meine Studien beschloss.